

(19) Japanese Patent Office (JP)

(11) Patent Application
Publication No.
Sho 63-100042

(12) Laid-Open Patent Publication (A)

(43) Publication date: Showa 63 (1988) May 2

(51) Int.Cl⁴

C 03 C 17/23

Identification
symbol

Internal
Reference No.
8017-4G

Request for examination Not yet filed

Number of invention(s) 1 (Total 3 pages)

(54) Title of the invention

Difficultly stainable glass product

(21) Patent Application Sho 61-243762

(22) Filing date

Sho 61 (1986) October 14

(72) Inventor

Shin Kume

c/o Nihon Itagarasu K.K., 8, Dosho-machi 4-
chome, Higashi-ku, Osaka-shi, Osaka-fu

(72) Inventor

Takashi Nozu

c/o Nihon Itagarasu K.K., 8, Dosho-machi 4-
chome, Higashi-ku, Osaka-shi, Osaka-fu

(71) Applicant

Nihon Itagarasu K.K., 8, Dosho-machi 4-chome,
Higashi-ku, Osaka-shi, Osaka-fu

(74) Agent

Seiichi Ohno, Patent Attorney

No SiO₂ etc

SPECIFICATION

1. Title of the invention

Difficultly stainable glass product

2. Scope of claim for patent

(1) A difficultly stainable glass product characterised in that a titanium dioxide thin film, to which a minute amount of Pt, Rh or Pd is added, have been formed on the surface thereof.

3. Detailed description of the invention

[Utilizable field in industry]

This invention relates to a glass product, particularly to a difficultly stainable glass product used for windows of a building or vehicles, and others.

[Prior art]

To the surface of a usual window glass exposed to air, oils such as an aliphatic acid, etc. or organic stains such as a tar component caused by an exhaust gas of automobiles are adhered, and thus, when water drops are attached to a window glass, the glass shows water repellency and transparency is inhibited. (Tsuchihashi, "Surface Chemistry of Glass" Nankodo, 1958; Ohba, "Glass Surface Planning", Kindai Henshusha, 1983, page 201)

Also, a glass surface to which organic stains are adhered becomes water repellency, and when water containing silicates is contacted with it due to rain, etc., drops are formed which are hardly drip so that after evaporation of water, insoluble silicate compounds are precipitated on the glass surface whereby firm stain is likely formed.

Further, such organic stains are likely adhered to the glass surface ununiformly, and thus, water component in air is likely condensed on the glass surface, which becomes a cause of forming the so-called discoloration. (Tsuchihashi, Surface Chemistry of Glass, page 50). Thus, it was required to conduct an operation to clean the glass by using a cleanser or an organic solvent frequently.

[Problems to be solved by the invention]

An object of the present invention is to provide a glass product having an ability of keeping the surface always clean by

rapidly and automatically decomposing and removing organic stains adhered to the glass surface as mentioned above.

[Means for solving the tasks]

In order to accomplish the above object, the present invention comprises forming a titanium dioxide thin film to which a minute amount of Pt, Rh or Pd is added on the surface of a glass product.

As the method for forming the above-mentioned thin film, it can be carried out by using known techniques such as the CVD method, the spray method, the sol-gel method, the dipping method, the vacuum deposition method or the sputtering method, etc.

Also, on the surface of a glass product on the surface of which is already formed a titanium dioxide thin film with a thickness of about 0.05 μm , for example, a heat rays-reflecting glass such as a trade name of "Reflight S" (available from Nihon Itagarasu K.K.), a minute amount of Pt, Rh, or Pd may be coated. As the coating method of this case, known techniques as mentioned above may be used, but it can be carried out by the light deposition method. This method itself is known. (see, for example, Applied Physics, vol. 53, pp. 916-933 (1984).)

[Action]

When a light having a wavelength of about 450 nm or less is irradiated to the glass product of the present invention, organic stains adhered to the glass surface are decomposed by oxidization due to the so-called light catalytic action of the titanium dioxide thin film. That is, due to light irradiation, electrons and positive pores occur inside the titanium dioxide thin film which is a semiconductor, they move to the surface of the thin film and react with organic substances and water adhered to the surface and the organic substances are oxidized to finally become CO_2 . At this time, when superfine particles of Pt, Rh, or Pd are carried on the titanium dioxide thin film, efficiency of the above-mentioned light catalytic action is remarkably improved. This has already been reported about titanium dioxide fine particles, and the present inventors have

found similar effects in the case of the titanium dioxide thin film.

[Examples]

In Table 1, coating conditions by the spray method and the light deposition method are shown. Attached amount of Pt, Rh, or Pd is 2 to 40 mg/m². In Table 2, a composition of the coating solution is shown. And in Fig. 1, change in a contact angle with water was shown relative to light irradiation time by a 500 W high pressure mercury lamp to respective glass samples exposed to air. Measurement of the contact angle was carried out by an contact angle meter CA-D (produced by Kyowa Kaimen Kagaku). A distance from the lamp to the samples was made 20 cm.

Here, Comparative example 1 is a usual float plate glass, and Comparative example 2 is Reflight S (titanium dioxide coating glass plate).

In the glass sample prepared according to the present invention, it can be admitted that the contact angle is rapidly lowered as compared with the comparative examples. That is, the surface which was firstly water repellency became easily wet to water since stain due to organic substances are decomposed and removed by the light catalytic action.

As can be seen from the above, in the glass plate in accordance with the present invention, a contact angle with water is extremely small under the usual using conditions, i.e., easily wet, and thus, it is clear that it becomes extremely difficultly stainable.

Table 1

No.	Glass	Coating method	Coating solution
1	Float plate glass	—
2	Reflight S	—
3	Reflight S	Spray method	A
4	Reflight S	Light deposition method	B
5	Reflight S	Light deposition method	C

Table 1 (contd.)

No.	Glass	Coating method	Coating solution
6	Float plate glass	Spray method	D
7	Reflight S	Light deposition method	E

Table 2

A	N,N-dimethylformamide	100 parts
	Platinum chlorobenzonitrile	0.10 part
B	Water	80 parts
	Ethyl alcohol	20 parts
	Rhodium chloride	0.15 part
C	Water	80 parts
	Ethyl alcohol	20 parts
	Palladium chloride	0.20 part
D	N,N-dimethylformamide	100 parts
	Titanium acetylacetone	1.0 part
	Platinum chlorobenzonitrile	0.10 part
E	Water	80 parts
	Ethyl alcohol	20 parts
	Potassium chloroplatinate	0.05 part

[Effects of the invention]

As described in detail above, the glass of the present invention is coated by a titanium dioxide thin film to which a minute amount of platinum, rhodium or palladium is added so that organic stains attached to the glass surface are rapidly decomposed by the action of ultraviolet rays whereby it shows an extremely difficultly stainable property. Also, as the producing method, the CVD method, the sputtering method, the spray method, etc. can be utilized so that the above-mentioned

thin film can be coated on the large sized glass plate with a mass production system.

[Brief description of the drawings]

Fig. 1 is a graph showing change in a contact angle with water in relation to an irradiation time of a high pressure mercury lamp (400 W). No. 1: Comparative example (Float plate glass), No. 2: Comparative example (Reflight S), No. 3 to No. 7: Examples of the present invention.

Applicant for patent

Nihon Itagarasu K.K.

Agent

Seiichi Ohno, Patent
Attorney (sealed)

Fig. 1

Contact angle

Irradiation time (hr)

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑪ 公開特許公報(A)

昭63-100042

⑫ Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和63年(1988)5月2日

C 03 C 17/23

8017-4G

審査請求 未請求 発明の数 1 (全3頁)

⑭ 発明の名称 汚れ難いガラス物品

⑮ 特 願 昭61-243762

⑯ 出 願 昭61(1986)10月14日

⑰ 発 明 者 久 米 真 大阪府大阪市東区道修町4丁目8番地 日本板硝子株式会社内

⑱ 発 明 者 野 津 敬 大阪府大阪市東区道修町4丁目8番地 日本板硝子株式会社内

⑲ 出 願 人 日本板硝子株式会社 大阪府大阪市東区道修町4丁目8番地

⑳ 代 理 人 弁理士 大野 精市

明 細 書

1. 発明の名称

汚れ難いガラス物品

2. 特許請求の範囲

(1) 微量の Pt, Rh ないし Pd を添加した 2 酸化チタニウム薄膜が表面に形成されたことを特徴とする汚れ難いガラス物品。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、ガラス物品、特に建物ないし車両の窓その他に使用される汚れ難いガラス物品に関する。

〔従来技術〕

通常の大気に露された窓ガラス表面には、脂肪酸等の油分ないしは車の排気ガスより生じたカーボン等の様な有機質の汚れが付着しており、そのために、窓ガラスに水滴がつくと強く撥水性を呈すると共に透視性が妨げられる。(土橋、「ガラスの表面化学」南江堂、1958; 大場、「ガラ

ス表面設計」、近代語集社、1983、201ページ)

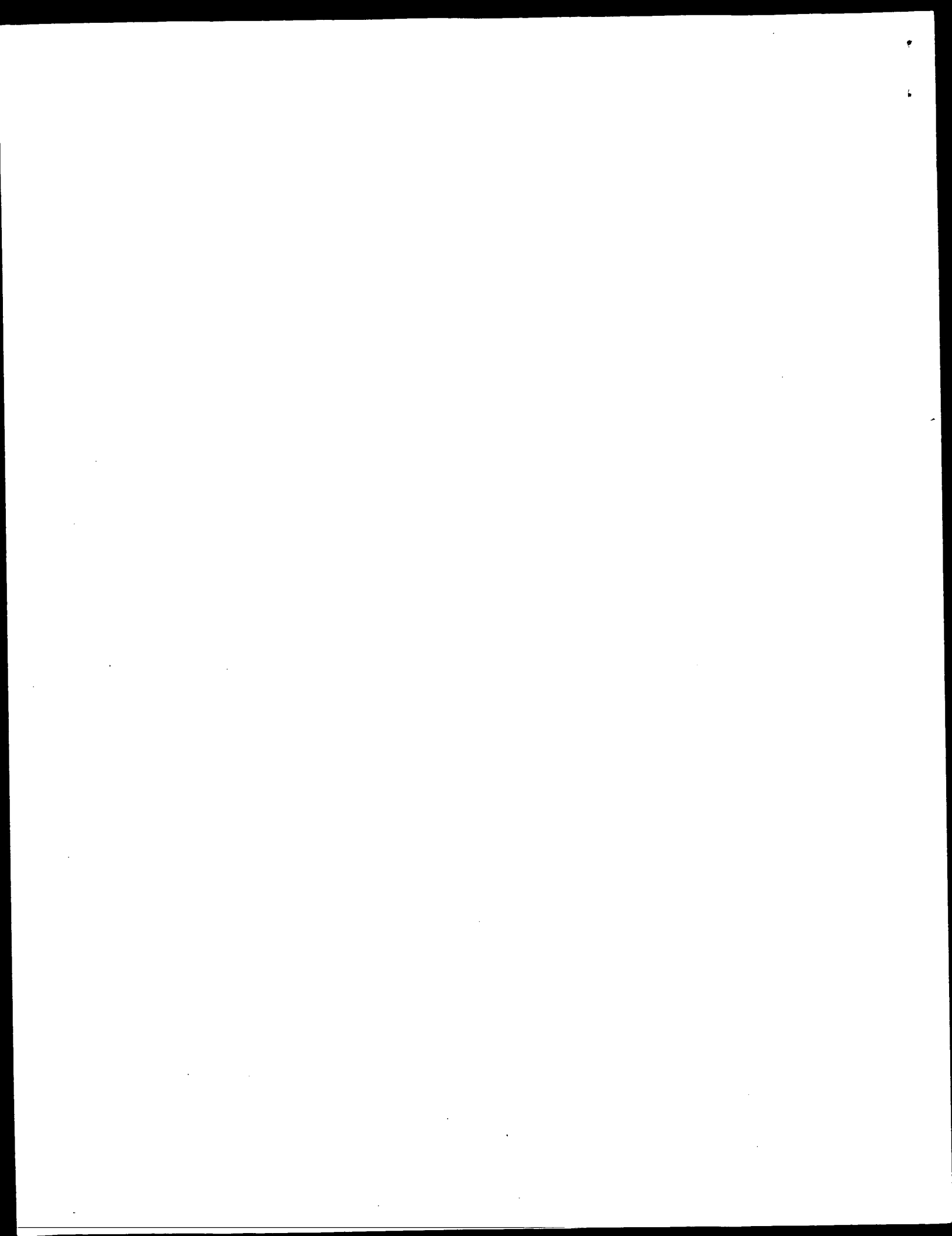
また、有機質の汚れが付着したガラス表面は親水性となるので、雨等によって珪酸塩類を含んだ水が接触すると膜を形成し流下し難く、水が蒸発した後に不溶性の珪酸塩化合物類がガラス表面に析出し、強固な汚れを形成しやすい。

更に、このような有機質の汚れはガラス表面に不均質に付着しやすく、このため大気中の水分がガラス表面上に結露しやすくなり、所謂「ヤケ」を生じる原因となる。(土橋、ガラスの表面化学、50ページ)。このため、洗剤ないし有機溶媒を用いて、ガラスを清掃にする作業を頻りに行う必要があった。

〔発明が解決しようとする問題点〕

本発明は、上述の如きガラス表面に付着する有機質の汚れを速やかに自動的に分解除去し常に表面を清掃に保つ能力を有するガラス物品を提供することを目的とする。

〔問題点を解決するための手段〕



上記目的を達成するため、本発明はガラス物品の表面に Pt,Rh ないし Pd を微量添加した 2 酸化チタニウム薄膜を形成することとを特徴とする。

上記薄膜を形成させる方法としては、CVD 法、スプレー法、ゾルゲル法、浸漬法、真空蒸着法ないしスパッター法等の公知の技術を用いて行うことが出来る。

また、既に 2 酸化チタニウム薄膜が表面に約 $0.05 \mu\text{m}$ の厚みで形成されたガラス物品、例えば、商品名「レフライト S」(日本板硝子株式会社)のような熱線反射ガラスの表面に Pt,Rh, ないし Pd を微量コーティングしてもよい。この場合のコーティング法としては以上で挙げた公知の技術を用いることができるが、光デポジション法によっても行うことができる。この方法自体は公知である。(例えば、応用物理、第 53 巻、916-933 ページ (1984) 参照。)

【作用】

本発明のガラス物品は、約 450 nm 以下の波長の光が照射されると、ガラス表面に付着した有機質

の汚れは、2 酸化チタニウム薄膜の所謂光触媒作用により酸化分解される。即ち、光照射により半導体である 2 酸化チタニウム薄膜内部には電子と正孔が生じ、これ等は薄膜表面に移動して表面に付着している有機質および水分と反応し、有機質は酸化されて最終的には CO_2 となるのである。この時、Pt,Rh, ないし Pd の超微粒子が 2 酸化チタニウム薄膜上に担持されていると上記光触媒作用の効率は著しく向上する。このことは、2 酸化チタニウム微粒子においては既に報告されており、2 酸化チタニウム薄膜においても本発明者等は同様の効果を見出したものである。

【実施例】

表 1 にはスプレー法および光デポジション法によるコーティング条件を示した。Pt,Rh, ないし Pd の付着量は $2-40 \text{ mg/m}^2$ である。表 2 にはコーティング液の組成を示す。そして図 1 では、大気中に置いた各ガラス試料に 500 W 高圧水銀ランプによる光照射時間に対し、水との接触角の変化を示した。接触角の測定は、接触角計 C A - D (

協和界面科学製)で行った。ランプと試料との距離は 20 cm とした。

ここで比較例 1 は通常のフロート板ガラス、比較例 2 はレフライト S (2 酸化チタニウム・コーティング・ガラス板) である。

本発明に従って作られたガラス試料では比較例にくらべて、速やかに接触角が低下していることが認められる。即ち、最初超水性であった表面は、光触媒作用により有機質の汚れが分解除去されたために水に濡れやすくなったものである。

以上で認められるように、本発明に合致したガラス板では、通常の使用状況において水との接触角は非常に小さく即ち濡れやすくなり、従って極めて汚れ難くなっていることが明らかである。

表 1

No	ガラス	コーティング法	コーティング液
1	フロート板ガラス	----
2	レフライト S	----
3	レフライト S	スプレー法	A
4	レフライト S	光デポジション法	B
5	レフライト S	光デポジション法	C

表1 (つづき)

No	ガラス	コーティング法	コーティング液
6	フロート 板ガラス	スプレー法	D
7	レフライ トS	光デポジ ッション法	E

表2

A	N-Nジメチルフォルムアミド	100部
	クロロベンゾニトリル白金	0.10部
B	水	80部
	エチルアルコール	20部
	塩化ロジウム	0.15部

C	水	80部
	エチルアルコール	20部
	塩化パラジウム	0.20部
D	N-Nジメチルフォルムアミド	100部
	アセチルアセトンチタン	1.0部
	クロロベンゾニトリル白金	0.10部
E	水	80部
	エチルアルコール	20部
	塩化白金酸カリウム	0.05部

【発明の効果】

以上に詳述した通り、本発明のガラスは、微量の白金、ロジウムないしパラジウムを添加した2酸化チタニウム溶液をコーティングすることによって、紫外線の作用によりガラス表面に付着した有機質の汚れが速やかに分解されるため、極めて汚れ強い性質を呈する。また、製造方法としては、CVD法、スパッター法、スプレー法等が利用で

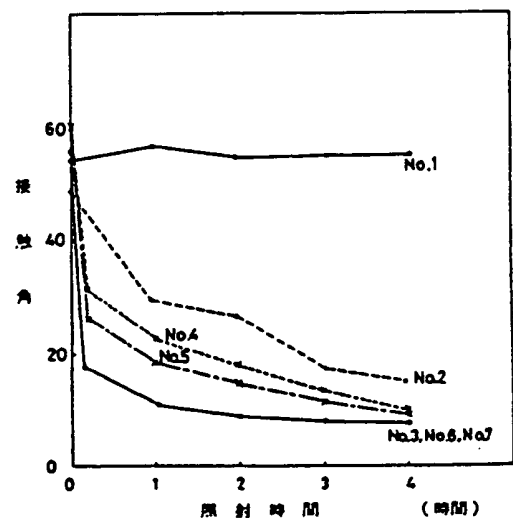
き、大面積のガラス板に上記溶液を大量生産方式でコーティングすることができる。

【図面の簡単な説明】

図1は高圧水銀ランプ(400W)の照射時間に対する、水との接触角の変化を示すグラフである。No.1: 比較例(フロート板ガラス)、No.2: 比較例(レフライトS)、No.3-No.7: 本発明の実施例。

特許出願人 日本板硝子株式会社
代理人 弁理士 大野 新市

第1図



【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載
【部門区分】第3部門第1区分
【発行日】平成6年(1994)6月21日

【公開番号】特開昭63-100042
【公開日】昭和63年(1988)5月2日
【年通号数】公開特許公報63-1001
【出願番号】特願昭61-243762
【国際特許分類第5版】
C03C 17/23 7003-4G

手続補正書

平成5年9月20日



特許庁長官 殿

1. 事件の表示

特願昭61-243762号

2. 発明の名称

円形薄型ガラス物品

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 大阪市中央区道頓町3丁目5番11号

名称 (400)日本板硝子株式会社

代表者 松村 寛

4. 代理人

住所 東京都港区新橋5丁目11番8号

新橋住友ビル

日本板硝子株式会社 特許部内

TEL(03)3436-8781 FAX(03)3436-8734

氏名 弁護士(8908) 大野 寛 市

5. 補正命令の日付(発達日) 日付

6. 補正により増加する発明の数

1



7. 補正の対象 明細書の特許請求の範囲の補

8. 補正の内容

(1) 明細書の特許請求の範囲の記載全文を別紙のように訂正する。

特許請求の範囲

(1) 微量のPt、RhないしPdを添加した2酸化タタニウム薄膜が表面に形成されたことを特徴とする付れ離れガラス物品。

(2) 2酸化タタニウムを含む薄膜が表面に形成されたガラス物品に約450nm以下の波長の光を照射することを特徴とする消光ガラス物品の表面に付着した有機質を分解する方法。

(3) 消光薄膜が微量のPt、RhないしPdを含有する特許請求の範囲第2項記載のガラス物品の表面に付着した有機質を分解する方法。